

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

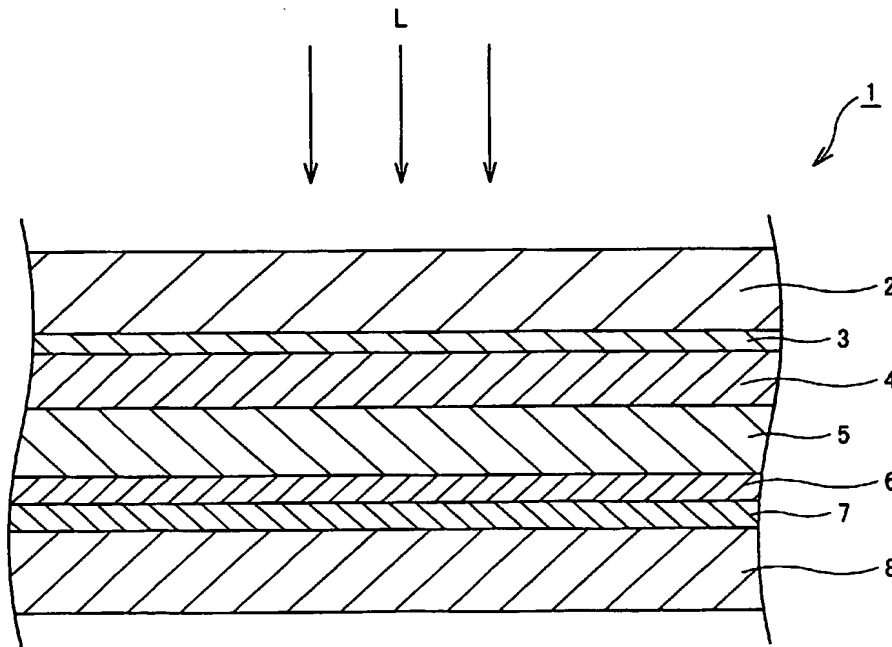
(10) 国際公開番号
WO 2004/023594 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 14/00, H01L 31/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010653
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 22 日 (22.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-263159 2002 年 9 月 9 日 (09.09.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 祐輔
(SUZUKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 諸岡 正浩 (MOROOKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 野田 和宏 (NODA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町一丁目 1 番 7 号 大和生命ビル 11 階 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC TRANSDUCER

(54) 発明の名称: 光電変換素子



(57) Abstract: A photoelectric transducer useful when used in a solar cell, wherein an ITO substrate coated with a metal oxide or a derivative thereof is used as a transparent electrode (3) so that deterioration in the resistance value is suppressed even when the substrate is exposed to high temperatures or an acid.

(57) 要約: 本発明は、太陽電池用いられて有用な光電変換素子であり、金属酸化物又はその誘導体によって被覆されたITO基板を透明電極(3)として用いることにより、高温や酸にさら

[続葉有]



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

光電変換素子

技術分野

本発明は、太陽電池などに用いられて優れた特性を発揮する光電変換素子に関する。

本出願は、日本国において2002年9月9日に出願された日本特許出願番号2002-263159を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

従来、太陽電池として、様々な材質の材料を用いたものが検討されているが、シリコンを用いたものが多数市販されている。シリコンを用いた太陽電池は、大別して単結晶シリコン又は多結晶シリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とに分けられる。従来、太陽電池は、単結晶又は多結晶のシリコンが多く用いられてきた。これらの結晶シリコン系太陽電池では、光（太陽）エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す変換効率が、アモルファスシリコンに比べて高いが、結晶の成長に多くのエネルギーと時間を要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

また、アモルファスシリコン系太陽電池は、変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低いが、結晶シリコン系太陽電池と比べ光吸収性が高く、基板の選択範囲が広い、大面積化が容易であること等の特徴がある。生産性は結晶シリコン系太陽電池に比べて高いが、エネルギー負担は未だに大きい。

一方、上記のような問題を解決する方法として有機材料を用いた太陽電池も長く検討されてきたが、多くは、光電変換効率が1%程度と低く、実用化には至らなかった。その中で、Nature 353, 737, (1991)で発表された色素増感型太陽電池

は、現在までに10%という高い光電変換効率が実現可能であることが示されており、かつ、安価に製造できると考えられることから注目されている。色素増感型太陽電池の一般的構造は、特開平1-220380号公報などに記載されている。

太陽電池の透明電極としては、透明性、導電性が高いことが好ましく、一般に、ITOや SnO_2 、フッ素ドーパ導電性ガラス(FTO)が用いられてきた。また、色素増感型太陽電池用透明電極としては広く、FTOが用いられている。FTOは、フッ素をドーパすることで導電膜の耐熱性、耐酸性を向上させているが、その導電性に関しては、透明導電性薄膜として最も広く用いられているITOを超えるものは報告されていない。ITOは、例えば $5\ \Omega/\text{cm}^2$ 以下といった非常に低い抵抗値を実現することができ、且つ安価であることから、これを用いて太陽電池を形成することができれば、より高性能な太陽電池を安価に提供することが可能となる。

従来のITOは、高温にさらされた場合にその抵抗値が大きく上昇してしまうこと、酸によってもその高い導電性が失われてしまうことが知られている。色素増感型太陽電池においては、Gratzel et al. Nature 353 (2001) 737に示されるように、酸性のペーストを透明電極上で400~500℃で焼結させるというプロセスが一般に用いられることから、ITOを色素増感型太陽電池の透明電極として用いることはできなかった。

発明の開示

本発明の目的は、上述したような従来の技術が有する問題点を解消することができる新規な光電変換素子を提供することにある。

本発明の他の目的は、高温や酸にさらされた場合であっても抵抗値の低下を抑制したITOを透明電極として用いた光電変換素子を提供することにある。

本発明に係る光電変換素子は、金属酸化物又はその誘導体によって被覆されたITO基板を透明電極として用いる。

本発明に係る光電変換素子では、ITO基板を金属酸化物又はその誘導体によ

って被覆しているので、製造プロセスにおいて高温にさらされた場合であっても、ITOの抵抗値の上昇が防止される。

本発明の更に他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下において図面を参照して説明される実施の形態の説明から一層明らかにされるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る光電変換素子を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る光電変換素子の具体的な構成を説明する。

図1に、本発明に係る光電変換素子の一構成例を示す。図1に示す光電変換素子は、色素増感型の太陽電池1であり、透明基板2と、透明電極3と、金属酸化物半導体層4と、電解質層5と、対向電極6と、電極7と、透明基板8とから構成される。そして、この太陽電池1では、透明電極2側から光Lが照射される。

透明基板2、8は、例えば、ガラス基板、透明プラスチック基板等からなる。

透明電極3は、ITO基板からなる。ITO基板はITO単独膜であっても、あるいはZr、Hf、Te、F等の元素をドーピングしたものであったり、他の透明導電体材料と積層構造を形成したものであったりしても構わない。積層構造としては、例えばITO層間にAu、Ag、Cuといった金属を積層させたものや酸化物層間に窒化物層を積層させる構造などが知られているが、これに限られるものではない。

ここで、本発明に係る太陽電池1は、金属酸化物半導体層4が形成される側の透明電極であるITO基板の表面を、金属酸化物あるいはその誘導体で被覆している。ITO基板の表面を金属酸化物で被覆することによって、製造プロセスにおいて高温や酸にさらされた場合であっても、ITOの抵抗値の上昇を防ぐことができる。これによりITOを透明電極として用いることができ、高い光電変換特性を実現することができる。

金属酸化物被膜の材料としては、例えば ZnO 、 NiO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 F ドープITO等の金属酸化物及びその誘導体等が挙げられる。これらの金属酸化物被膜でITO基板を被覆することにより、ITOの持つ抵抗値の低さを損なうことなく、高温や酸にさらされた場合の抵抗値の上昇を抑えることができる。被覆に用いる金属酸化物の特性としては、耐熱性が要求される温度範囲によるが、色素増感型太陽電池用であれば 500°C 程度まで安定であることが必要である。

金属酸化物被膜の膜厚は、求められる耐熱性と、透明度、導電性によって決定されるが、 500 nm 以下が好ましく、 100 nm 以下がより好ましい。膜厚の下限としては、 10 nm 程度とする。膜厚が 10 nm 以下では、所望の特性を得ることは困難である。

金属酸化物被膜の抵抗率は、耐熱性を発現するのに必要な膜厚との関係で決定されるが、少なくとも $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。抵抗値が $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きいと、透明電極の抵抗値が大きくなり十分な光電変換効率を得ることができない。

金属酸化物被膜は、大気中 500°C で1時間保持した場合の、抵抗値の上昇が $10 \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。抵抗値の上昇が $10 \Omega / \text{cm}^2$ よりも大きいと、本発明の目的を達成することができない。

このような金属酸化物被膜で被覆されたITO基板の、 $400\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$ における光の透過率が、少なくとも 60% 以上であることが好ましい。透過率が 60% 未満であると、十分な光電変換特性を得ることができない。

この金属酸化物被膜の形成方法としては、特に限定されるものではない。また、ITO基板の、少なくとも金属酸化物半導体層4が形成される側の表面が金属酸化物被膜で被覆されていればよく、必ずしも全面が被覆されている必要はない。

金属酸化物半導体層4は、金属酸化物粒子が第1の透明電極3上に焼結される。金属酸化物半導体層4の材料としては、例えば TiO_2 、 MgO 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 TiSrO_3 などの金属酸化物が挙げられる。なお、金属酸化物半導体層4の材料は、これらに限定されるものではなく、2種以上の金属酸化物を混合して使用することも可能である。

また、金属酸化物半導体層4上には増感色素が担持されており、上述の金属酸

化物半導体は、この増感色素によって増感されている。

増感色素としては、増感作用をもたらすものであれば、いかなるものでも使用することができるが、例えばビビリジン、フェナントリン誘導体、キサンテン系色素、シアニン系色素、塩基性染料、ポルフィリン系化合物、アゾ染料、フタロシアニン化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素等が挙げられる。またこれらは、ルテニウム、亜鉛、白金といった金属と錯体を形成したものであってもよい。

また、上記のような有機の増感色素の他、半導体微粒子を増感材料として用いることができる。半導体微粒子としては、CdSe、CdTe、PbS、InP、Si等からなるものを用いることができる。また、増感剤としては、上述の2種以上の半導体微粒子を組み合わせたり、これら半導体微粒子と有機色素とを組み合わせたものであってもよい。

電解質層5は、電解質中に、少なくとも1種類の可逆的に酸化／還元の状態変化を起こす物質系（酸化還元系）が溶解されてなる。

溶媒としては、アセトニトリル等のニトリル系、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等のカーボネート系、ビリジン、ジメチルアセトアミド、等その他の極性溶媒、メチルプロピルイミダゾリウム・ヨウ素といった常温溶融塩あるいはそれらの混合物が使用できる。

酸化還元系の例としては、例えばI⁻/I₃⁻、Br⁻/Br₂といったハロゲン類、キノン／ハイドロキノン、SCN⁻/ (SCN)₂といった擬ハロゲン類、鉄(II)イオン／鉄(III)イオン、銅(I)イオン／銅(II)イオン等を挙げることができるがこれらに限られるものではない。

また、電解質中には支持電解質を加えてもよい。支持電解質としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウムといった無機塩やイミダゾリウム、4級アンモニウムといった溶融塩を挙げることができる。

電解質は、液体電解質であってもよいし、又はこれを高分子物質中に含有させたゲル状電解質、高分子固体電解質、無機の固体電解質であってもよい。

対向電極6としては、良導体であればいかなるものであっても使用することができるが、酸化・還元反応に対する過電圧の小さい白金、白金黒、パラジウム、

ロジウム、ルテニウム等の金属や炭素、導電性高分子あるいはそれらの化合物や混合物を好適なものとして挙げることができる。

電極 7 は、対向電極 6 の基材であり、一般に、ガラス、透明導電性ガラス、金属、ポリマーフィルム等が用いられるがこれらに限られない。但し、対向電極 6 にピンホールが存在した場合等に電解質と触れても反応しないものであることが望ましい。また、対向電極層との接着性を向上させるため Cr 等からなる層を設けることも出来る。

上述したような構成を有する色素増感型の太陽電池 1 は、各要素がケース内に収納され封止されるか、又はそれら全体が樹脂封止されている。この場合、透明基板 2 側から金属酸化物半導体層 4 に光があたる構造とする。そして、この太陽電池 1 はつぎのように動作する。すなわち、透明基板 2 側より入射した光が、金属酸化物半導体層 4 の表面に担持された色素を励起し、色素は金属酸化物半導体層 4 へ電子を速やかに渡す。一方、電子を失った色素は、キャリア移動層である電解質層 5 のイオンから電子を受け取る。電子を渡した分子は、再び対向電極 7 で電子を受け取る。このようにして両極間に電流が流れるようになる。

そして、本発明では、透明電極である ITO 基板の表面を金属酸化物で被覆することによって、製造プロセスにおいて高温や酸にさらされた場合であっても、ITO の抵抗値の上昇を防ぐことができる。そして、金属酸化物で被覆した ITO を透明電極として用いた本発明の太陽電池 1 は、高い光電変換特性を有する優れたものとなる。

なお、上述の説明では、光電変換素子として色素増感型太陽電池を例に挙げて説明したが、本発明は、色素増感型以外の太陽電池や、太陽電池以外の光電変換素子についても適用可能である。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、必要に応じて適宜変更が可能である。

実施例

以下、本発明の効果を確認すべく行った実施例について説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

〈実施例 1〉

TiO₂ペーストの作製は「色素増感太陽電池の最新技術」（シーエムシー）を

参考に行った。

まず、125 ml のチタンイソプロポキシドを、750 ml の0.1 M 硝酸水溶液に室温で攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下が終了したら80℃の恒温槽に移し、8時間攪拌すると白濁した半透明のゾル溶液が得られた。このゾル溶液を室温まで放冷し、ガラスフィルタでろ過した後、700 ml にメスアップした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220℃で12時間水熱処理を行った後、1時間超音波処理により分散処理した。次いでこの溶液をエバポレーターにより40℃で濃縮し、 TiO_2 の含有量が11 wt %になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に分子量が50万のPEOを添加し、遊星ボールミルで均一に混合し、増粘した TiO_2 ペーストを得た。

また、ITO基板を SnO_2 で被覆した。この SnO_2 被覆ITO基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用い、得られた TiO_2 ペーストを、 SnO_2 被覆ITOガラス基板にスクリーン印刷法で0.7 cm × 0.7 cmの大きさに塗布した後、450℃に120分間保持し、 TiO_2 を SnO_2 被覆ITO基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) 上に焼結した。

次いで、0.5 mM のシスービス (イソチオシアナート) -N, N-ビス (2, 2'-ジピリジル-4, 4'-ジカルボン酸) -ルテニウム (II) 二水和物及び20 mM のデオキシコール酸を溶解した脱水エタノール溶液に12時間浸漬させ、色素を吸着させた。この電極を4-tert-ブチルピリジンのエタノール溶液、脱水エタノールの順で洗浄し、暗所で乾燥させた。

対極は、予め1 mm の注液口が開けられたフッ素ドーパ導電性ガラス基板 (シート抵抗 $30 \Omega / \text{cm}^2$) に白金を100 nm スパッタした物を用いた。

また、アセトニトリル30.5 g にヨウ化リチウム (LiI) 2 g、1-プロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムヨウダイド5 g、ヨウ素 (I_2) 0.5 g、4-tert-ブチルピリジン2 g を溶解させ、電解液を調製した。この電解液を半導体電極上に滴下し、白金スパッタ対極と組み合わせることにより色素増感型太陽電池を作製した。

〈実施例2〉

ITO基板をZnOで被覆した。このZnO被覆ITO基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を

透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

〈実施例 3〉

ITO 基板を WO_3 で被覆した。この WO_3 被覆 ITO 基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

〈実施例 4〉

ITO 基板を Nb_2O_5 で被覆した。この Nb_2O_5 被覆 ITO 基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

〈実施例 5〉

ITO 基板を Sb_2O_5 で被覆した。この Sb_2O_5 被覆 ITO 基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

〈実施例 6〉

ITO 基板を CaGaO_4 で被覆した。この CaGaO_4 被覆 ITO 基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

〈実施例 7〉

本実施例では、ゲル状の電解質を用いて色素増感型太陽電池を作製した。

ガンマブチロラクトン 30.5 g にヨウ化リチウム (LiI) 2 g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨーダイド 5 g、ヨウ素 (I_2) 0.5 g、4-tert-ブチルピリジン 2 g を溶解させて電解液を調製した。この電解液に希釈剤としてジメチルカーボネートを 150 g 加え、70°C に加熱した後、分子量 30 万のポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体を 8 g 溶解させることにより、ゾル状のゲル状電解質前駆体を得た。ここで、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとを 96:4 の比率で共重合させたものを用いた。

そして、このゾル状のゲル状電解質前駆体をブレードコーティング法により実施例 1 と同様に SnO_2 被覆 ITO 上に形成された、色素を吸着した半導体層上に塗布し、50°C で 5 分間乾燥することによってジメチルカーボネートを除き、ゲ

ル状電解質付き半導体電極を作製した。

最後に、このゲル状電解質付き半導体電極を対向電極と組み合わせることにより色素増感型太陽電池を作製した。

〈実施例 8〉

ITO基板をFTOで被覆した。このFTO被覆ITO基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

〈比較例 1〉

金属酸化物で被覆していないITO基板 ($5 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を得た。

〈比較例 2〉

金属酸化物で被覆していないFTO基板 ($15 \Omega / \text{cm}^2$) を透明電極として用いて、実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製した。

以上のようにして作製された各太陽電池について、透明電極に用いた透明導電性基板の抵抗値、 $400 \sim 900 \text{ nm}$ における透過率、及び電池の光電変換効率を測定し、評価した。

透明導電性基板の抵抗値は、ダイヤインスツルメンツ株式会社製、低抵抗率計、ロレスターGP（商品名）を用いて、製膜後と、 500°C で1時間加熱し、常温まで徐冷した後、測定を行った。

光電変換効率は、各色素増感太陽電池における透明電極側のフッ素ドーパ導電性ガラス基板と対向電極側の白金スパッタガラス基板とに、それぞれワニ口クリップを接続し、色素増感太陽電池に光を照射して発生した電流を電流電圧測定装置にて測定した。この測定で得られた最高出力と光照射強度との比を光電変換効率とした。なお、光の照射は、光源としてキセノンランプを用い、色素増感太陽電池上での光強度を $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ とした。

評価結果を表 1 に示す。

表 1

	透明電極	透明率 (%)	表面抵抗 (Ω)		光電変換効率 (%)
			加熱前	加熱後	
実験例 1	ITO/SnO ₂	75	5.2	5.2	7.6
実験例 2	ITO/ZnO	73	5.1	5.2	7.1
実験例 3	ITO/WO ₃	71	5.1	5.3	7.3
実験例 4	ITO/Nb ₂ O ₅	71	5.2	5.3	7.1
実験例 5	ITO/Sb ₂ O ₅	74	5.1	5.1	7.7
実験例 6	ITO/CaGaO ₄	72	5.2	5.2	7.2
実験例 7	ITO/SnO ₂	75	5.2	5.2	6.9
実験例 8	ITO/FTO	81	5.1	5.1	7.6
比較例 1	ITO	77	4.6	32.4	4.6
比較例 2	FTO	81	16.2	15.3	5.8

表 1 から明らかなように、ITO 基板を金属酸化物で被覆しなかった比較例 1 では、加熱後の表面抵抗が大きくなってしまい、十分な光電変換効率を得られていない。また、FTO 基板を用いた比較例 2 では、加熱による抵抗増加は少ないものの、元々の抵抗が ITO 基板に比べて大きく、やはり十分な光電変換効率を得られていない。

これに対し、ITO 基板に金属酸化物被膜を形成した実施例 1～7 では、加熱後の抵抗増加が抑えられており、FTO と比較して高い光電変換効率を得られていることがわかる。

また、透明導電性基板の光透過率については、比較例 1 と実施例 1～実施例 7 とを比較することで、金属酸化物被膜を形成した場合であっても、光透過率が十分に維持できていることが確認される。

なお、本発明は、上述の例に限定されるものではなく、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な変更、置換又はその同等のものを行うこと

ができることは当業者にとって明らかである。

産業上の利用可能性

本発明に係る光電変換素子は、ITO基板の表面を金属酸化物で被覆することによって、製造プロセスにおいて高温や酸にさらされた場合であっても、ITO基板の抵抗値の上昇を防ぐことができる。そして、本発明では、ITO基板を透明電極として用いることができ、高い光電変換特性を有する優れた光電変換素子を安価に提供できる。

請求の範囲

1. 金属酸化物又はその誘導体によって被覆されたITO基板を透明電極として用いたことを特徴とする光電変換素子。
2. 上記金属酸化物が、Ti、Cu、Zn、As、Sr、Nb、In、Sn、Wのうち、少なくとも1つの元素を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の光電変換素子。
3. 上記金属酸化物被膜は、大気中500℃で1時間保持した場合の抵抗値の上昇が $10\ \Omega/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光電変換素子。
4. 上記金属酸化物で被覆されたITO基板の、400nm～900nmにおける光の透過率が、60%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光電変換素子。
5. 金属酸化物半導体を有し、当該金属酸化物半導体は色素で増感されている、色素増感型太陽電池であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光電変換素子。

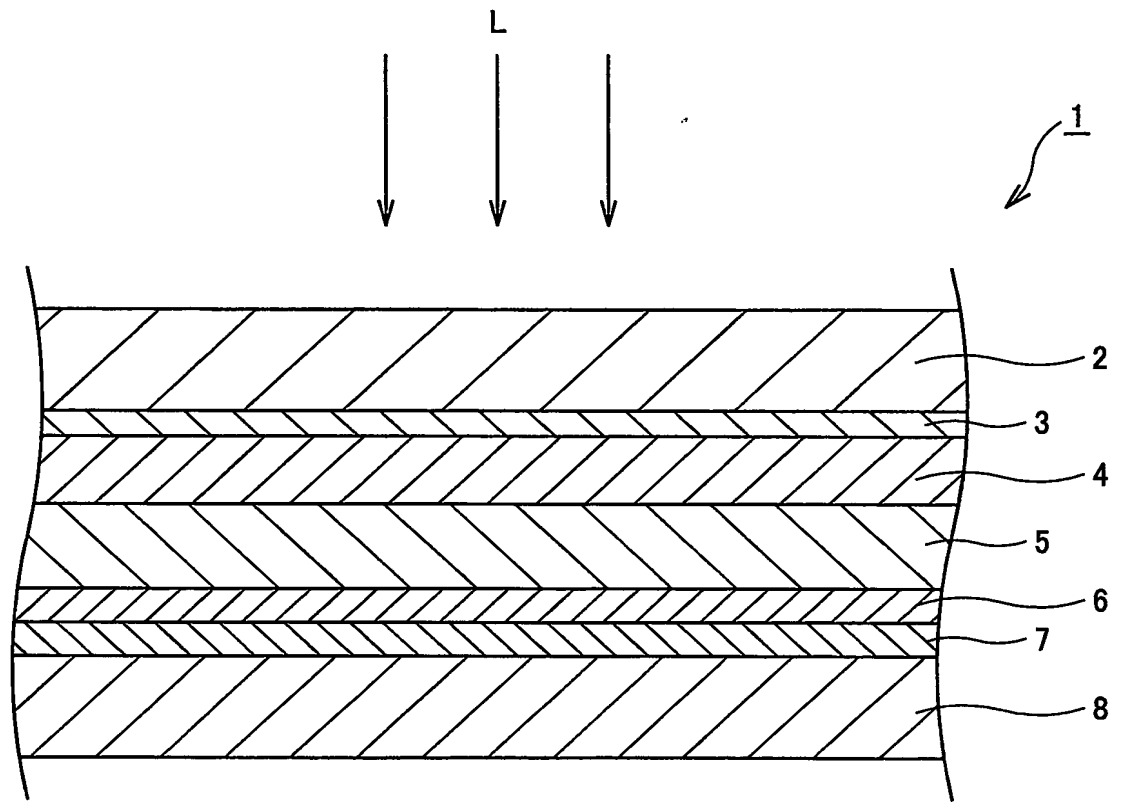


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-222618 A (Fujikura Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims 1 to 3; Par. No. [0009]; examples (Family: none)	1, 2 2
X Y	JP 2001-345125 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims 1 to 26; examples (Family: none)	1, 2 2
X Y	JP 2001-357898 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims 1 to 7; examples (Family: none)	1, 2 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 November, 2003 (25.11.03)Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-63949 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims 1 to 2; examples (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 2002-63813 A (Daiso Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Examples 6, 7 (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 2000-268890 A (Toshiba Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Claims 1 to 2; example 4 (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 2002-100417 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims 1 to 6; examples (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 2002-246066 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 August, 2002 (30.08.02), Claims 1 to 10; example 2 (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 2002-246076 A (NEC Corp.), 30 August, 2002 (30.08.02), Claims 1 to 9; Par. No. [0020]; examples (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 2002-246624 A (Sharp Corp.), 30 August, 2002 (30.08.02), Claims 1 to 9; examples (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 2002-252359 A (Seiko Epson Corp.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims 1 to 17; Par. Nos. [0030] to [0043]; examples (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 9-306554 A (Japan Science and Technology Corp.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claims 1 to 2; examples (Family: none)	1,2 2
X Y	JP 11-195440 A (Futaba Corp.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims 1 to 3; examples (Family: none)	1,2 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-219734 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims 1 to 8; examples (Family: none)	1, 2 2
X Y	JP 11-354169 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 24 December, 1999 (24.12.99), Claim 1; examples (Family: none)	1, 2 2
X Y	JP 2000-299138 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0011], [0012]; examples (Family: none)	1, 2 2
Y	Supervised by Hironori ARAKAWA 'Shikiso Zokan-gata Taiyo Denchi no Saishin Gijutsu', Kabushiki Kaisha CMC (Tokyo), 20 September, 2001 (20.09.01), 2nd print, pages 176 to 182, 'Chapter 16 Hi Titania- gata Taiyo Denchi no Kaihatsu', pages 183 to 188, 'Chapter 17 Fukugoka Sankabutsu Handotai Denkyoku no Kaihatsu', pages 189 to 194, 'Chapter 18 Nb ₂ O ₅ o Mochiita Shikiso Zokan Taiyo Denchi no Kaihatsu'	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10653

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. Although the technical feature of "a photoelectric transducer characterized in that an ITO substrate coated with a metal oxide or a derivative thereof is used as a transparent electrode" is common to claims 1-5, this technical feature is merely a well-known one as disclosed in documents 1-15 listed below. Therefore, this technical feature cannot be "a special technical feature".

Consequently, there is no special technical feature so linking the group of inventions of claims 1-5 as to form a single general inventive concept. Therefore, it appears that the group of inventions of claims 1-5 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of groups of inventions defined in the claims of the international application and so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined.

The inventions defined in the claims of the application are considered to contain the following four groups A-D, in view of their dependent relationship.

A: claim 1 and claim 2 referring to claim 1

B: claim 1 and claim 3 referring to claim 1

C: claim 1 and claim 4 referring to claim 1

D: claim 1 and claim 5 referring to claim 1

Although the technical feature of claim 1 is common to groups A-D, it cannot be considered as "a special technical feature" among the groups A-D, since the technical feature is well known as disclosed in documents 1-15 listed below. Since there is no "special technical feature" common to any two or more of groups A-D, claims 1-5 are considered to contain four inventions.

[Document List]

1. JP 2002-222618 A (Fujikura Ltd.) 9 August, 2002 (09.08.02)
2. JP 2001-345125 A (Hitachi Maxell, Ltd.) 14 December, 2001 (14.12.01)
3. JP 2001-357898 A (Matsushita Electric Works, Ltd.) 26 December, 2001 (26.12.01)
4. JP 2002-63949 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) 28 February, 2002 (28.02.02)
5. JP 2002-63813 A (Daiso Co., Ltd.) 28 February, 2002 (28.02.02)
6. JP 2000-268890 A (Toshiba Corp.) 29 September, 2000 (29.09.00)
7. JP 2002-100417 A (Fuji Xerox Co., Ltd.) 5 April, 2002 (05.04.02)
8. JP 2002-246066 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 30 August, 2002 (30.08.02)
9. JP 2002-246076 A (NEC Corp.) 30 August, 2002 (30.08.02)
10. JP 2002-246624 A (Sharp Corp.) 30 August, 2002 (30.08.02)
11. JP 2002-252359 A (Seiko Epson Corp.) 6 September, 2002 (06.09.02)
12. JP 9-306554 A (Japan Science and Technology Corp.) 28 November, 1997 (28.11.97)
13. JP 11-195440 A (Futaba Corp.) 21 July, 1999 (21.07.99)
14. JP 11-219734 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.) 10 August, 1999 (10.08.99)
15. JP 11-354169 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co., Ltd.) 24 December, 1999 (24.12.99)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M 14/00, H01L 31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M 14/00, H01L 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-222618 A, (株式会社フジクラ), 2002.08.09 請求項1-3、段落0009, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2001-345125 A, (日立マクセル株式会社), 2001.12.14 請求項1-26、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2001-357898 A, (松下電工株式会社), 2001.12.26 請求項1-7、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.11.03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-63949 A, (独立行政法人産業技術総合研究所), 2002. 02. 28, 請求項1-2、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2002-63813 A, (ダイソー株式会社), 2002. 02. 28 実施例6, 7. (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2000-268890 A, (株式会社東芝), 2000. 09. 29 請求項1-2、実施例4 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2002-100417 A, (富士ゼロックス株式会社), 2002. 04. 05 請求項1-6、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2002-246066 A, (富士写真フイルム株式会社), 2002. 08. 30 請求項1-10、実施例2 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2002-246076 A, (日本電気株式会社), 2002. 08. 30 請求項1-9、段落0020、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2002-246624 A, (シャープ株式会社), 2002. 08. 30 請求項1-9、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2002-252359 A, (セイコーエプソン株式会社), 2002. 09. 06 請求項1-17、段落0030-0043、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 9-306554 A, (科学技術振興事業団), 1997. 11. 28 請求項1-2、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 11-195440 A, (双葉電子工業株式会社), 1999. 07. 21 請求項1-3、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 11-219734 A, (積水化学工業株式会社), 1999. 08. 10 請求項1-8、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 11-354169 A, (ミネタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー), 1999. 12. 24、請求項1、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
X Y	JP 2000-299138 A, (出光興産株式会社), 2000. 10. 24 請求項1-3、段落0011, 0012、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 2
Y	荒川裕則 監修, 「色素増感型太陽電池の最新技術」, 株式会社シー エムシー (東京), 2001. 09. 20 (第2刷), p. 176-182 「第16章 非チタニア型太陽電池の開発」、p. 183-188 「第17章 複合化酸 化物半導体電極の開発」、p. 189-194 「第18章 Nb ₂ O ₅ を用い た色素増感太陽電池の開発」	2

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

別紙参照のこと

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲第1, 2項

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲である第1-5項は、「金属酸化物またはその誘導体によって被覆されたITO基板を透明電極として用いたことを特徴とする光電変換素子」との技術的事項により共通するものと認められるが、当該技術的事項は下記の文献1-15に例示されるように周知の技術的事項にすぎないから、当該技術的事項が「特別な技術的特徴」とはなりえない。

してみれば、請求の範囲第1-5項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1-5項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討する。

本出願の請求の範囲に記載されている発明は、その従属関係に照らし合わせると、次のA-Dの4つの系列が存在するものと認められる。

- ・ A: 第1項-第1項を引用する第2項
- ・ B: 第1項-第1項を引用する第3項
- ・ C: 第1項-第1項を引用する第4項
- ・ D: 第1項-第1項を引用する第5項

ここで、A群-D群は第1項の技術的特徴で共通するものであるものの、第1項の技術的特徴は、下記の文献1-15に例示されるように周知であるから、当該請求の範囲第1項をA群-D群の間の「特別な技術的特徴」としてとらえることはできない。さらに、A群-D群の何れの2者、あるいはそれ以上の者の間においても共通する「特別な技術的特徴」が存在するものとは認められないから、請求の範囲第1-5項には、4つの発明が記載されているものと認められる。

[文献一覧]

1. JP 2002-222618 A, (株式会社フジクラ), 2002. 08. 09
2. JP 2001-345125 A, (日立マクセル株式会社), 2001. 12. 14
3. JP 2001-357898 A, (松下電工株式会社), 2001. 12. 26
4. JP 2002-63949 A, (独立行政法人産業技術総合研究所), 2002. 02. 28
5. JP 2002-63813 A, (ダイソー株式会社), 2002. 02. 28
6. JP 2000-268890 A, (株式会社東芝), 2000. 09. 29
7. JP 2002-100417 A, (富士ゼロックス株式会社), 2002. 04. 05
8. JP 2002-246066 A, (富士写真フイルム株式会社), 2002. 08. 30
9. JP 2002-246076 A, (日本電気株式会社), 2002. 08. 30
10. JP 2002-246624 A, (シャープ株式会社), 2002. 08. 30
11. JP 2002-252359 A, (セイコーエプソン株式会社), 2002. 09. 06
12. JP 9-306554 A, (科学技術振興事業団), 1997. 11. 28
13. JP 11-195440 A, (双葉電子工業株式会社), 1999. 07. 21
14. JP 11-219734 A, (積水化学工業株式会社), 1999. 08. 10
15. JP 11-354169 A, (ニソタ マイニク アント マニュファクチャリング カンパニー), 1999. 12. 24